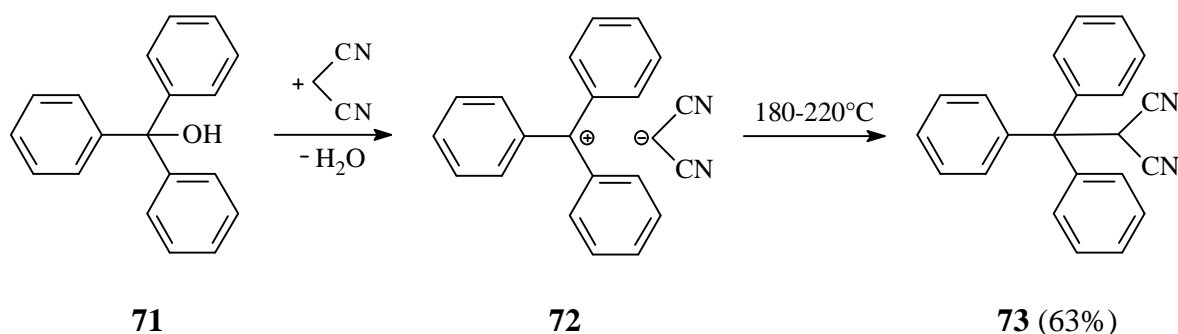


## 2.2 Untersuchungen zur sterischen Abschirmung von Tritylkationen

Nachfolgend werden Reaktionen zum gezielten Aufbau substituierter *para*-Chinodimethane vorgestellt. Speziell über eine nukleophile aromatische *para*-Substitution an Tritylkationen sollen ausgedehnte  $\pi$ -Systeme mit deutlich dipolarem Charakter synthetisiert werden, die über interessante Materialeigenschaften wie z.B. Komplexierungsfähigkeit oder Solvatochromie verfügen.

Wie von Patai<sup>[2]</sup> beschrieben reagiert das unsubstituierte Triphenylmethanol (**71**) mit Malonsäuredinitril in einer Feststoffreaktion zum Additionsprodukt **73** ab. Im intermediär gebildeten Tritylkation **72** wird das kationische Zentrum nicht ausreichend abgeschirmt, sodaß sich mit dem angebotenen Nukleophil das Anion-Kation-Kombinationsprodukt bildet.



Zur Realisierung des Synthesziels muß daher sichergestellt werden, daß das nukleophile Reagenz ausschließlich an der Peripherie des Tritylkations angreift. Hierzu gibt es zwei Möglichkeiten: Zum einen muß das potentielle kationische Reaktionszentrum durch Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten gegenüber dem nukleophilen Angriff hinreichend abgeschirmt sein, desweiteren bewirken Elektronendonatoren und gute Austrittsgruppen in *para*-Stellung zweier Phenylringe, daß die Elektrophilie des zentralen Kohlenstoffes abnimmt.

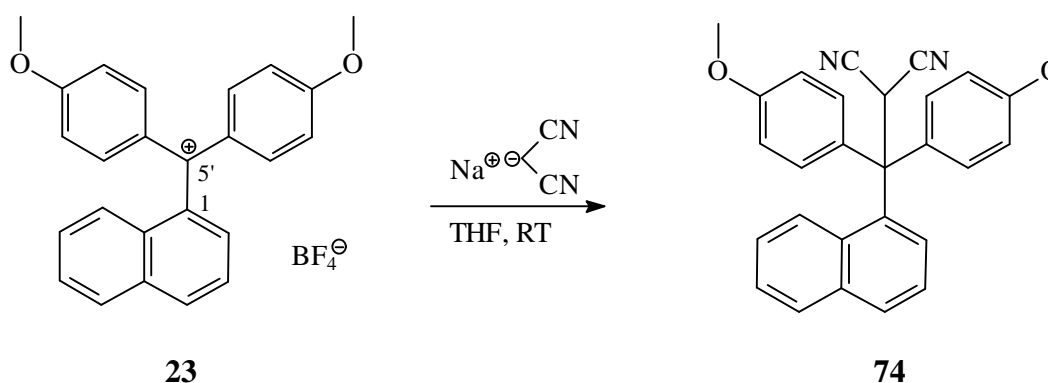
Um später bei der nukleophilen aromatischen Substitution die Variationsmöglichkeit des Nukleophils zu gewährleisten, gilt es, hinreichend sterisch abgeschirmte Triarylmethyl-Kationen zu synthetisieren. Die Untersuchungen konzentrieren sich daher zunächst auf Reaktionen verschiedenartig substituierter Triarylmethyl-Kationen, wobei durch Verwendung des sterisch wenig anspruchsvollen Malonsäuredinitrils folgende grundlegenden Erkenntnisse gewonnen wurden:

### 2.2.1 Abschirmung durch einen 1-Naphthyl-Substituenten

Die Rotation des Naphthylsubstituenten um die zentrale C1-C5'-Einfachbindung soll bewirken, daß das kationische Zentrum abgeschirmt und gegenüber einem nukleophilen Angriff geschützt ist.

#### Testreaktion von Bis(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-methyl-tetrafluorborat (**23**) mit Natriummalonat

Die Umsetzung der Carbeniumverbindung **23** mit Natriummalonat liefert in 65%iger Ausbeute das Additions-*ipso*-produkt **74** als farblosen Feststoff mit einem Schmelzbereich von 173-180 °C.



Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die Methoxyprotonen ein charakteristisches Singulett bei  $\delta = 3.80$  ppm, das einzelne aliphatische Proton des Dicyanomethyl-Substituenten tritt als breites Singulett bei  $\delta = 5.35$  ppm in Resonanz. Die Protonen der *p*-Anisyl-Substituenten liefern zwei miteinander koppelnde 4H-Dubletts bei  $\delta = 6.87$  ppm ( $J = 9.1$  Hz) und 7.32 ppm ( $J = 9.0$  Hz).

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum kann das aliphatische Dublett bei  $\delta = 37.20$  ppm der Dicyanomethan-Gruppe zugeordnet werden. Charakteristisch für das  $\text{sp}^3$ -hybridisierte zentrale Kohlenstoffatom ist das Singulett bei  $\delta = 59.18$  ppm.

Der gewählte 1-Naphthyl-Substituent eignet sich nicht zur sterischen Abschirmung des Tritylkations gegenüber Malodinitril. Die Addition des Nukleophils findet unter C-C-Verknüpfung am zentralen Kation statt.

## 2.2.2 Abschirmung durch einen 9-Anthryl-Substituenten

Im Vergleich zum 1-Naphthylsubstituenten ist zu erwarten, daß eine 9-Anthrylgruppe das reaktive Zentrum des Triarylmethyl-Kations besser vor nukleophilen Angriffen schützt, da die räumlich effektivere Abschirmung den zentralen Angriff nicht erlaubt.

### Testreaktion von (9-Anthryl)-bis(4-methoxyphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (**26**) mit Natriummalonat

Die Umsetzung des Carbokations **26** mit Natriummalonat liefert in bis zu 60%iger Ausbeute 8-(9-Anthryl-4-methoxyphenyl)-7,7-dicyano-*p*-chinodimethan (**75**) als grünlich-violetten, metallisch glänzenden Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 256 °C.

Das IR-Spektrum zeigt als diagnostische Bande die für Nitrilgruppen typische Valenzschwingung bei  $\tilde{\nu} = 2209 \text{ cm}^{-1}$ .

Im UV-Spektrum kann neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden eine weitere starke Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 499 \text{ nm}$  der *para*-chinoiden Substruktur zugeordnet werden.

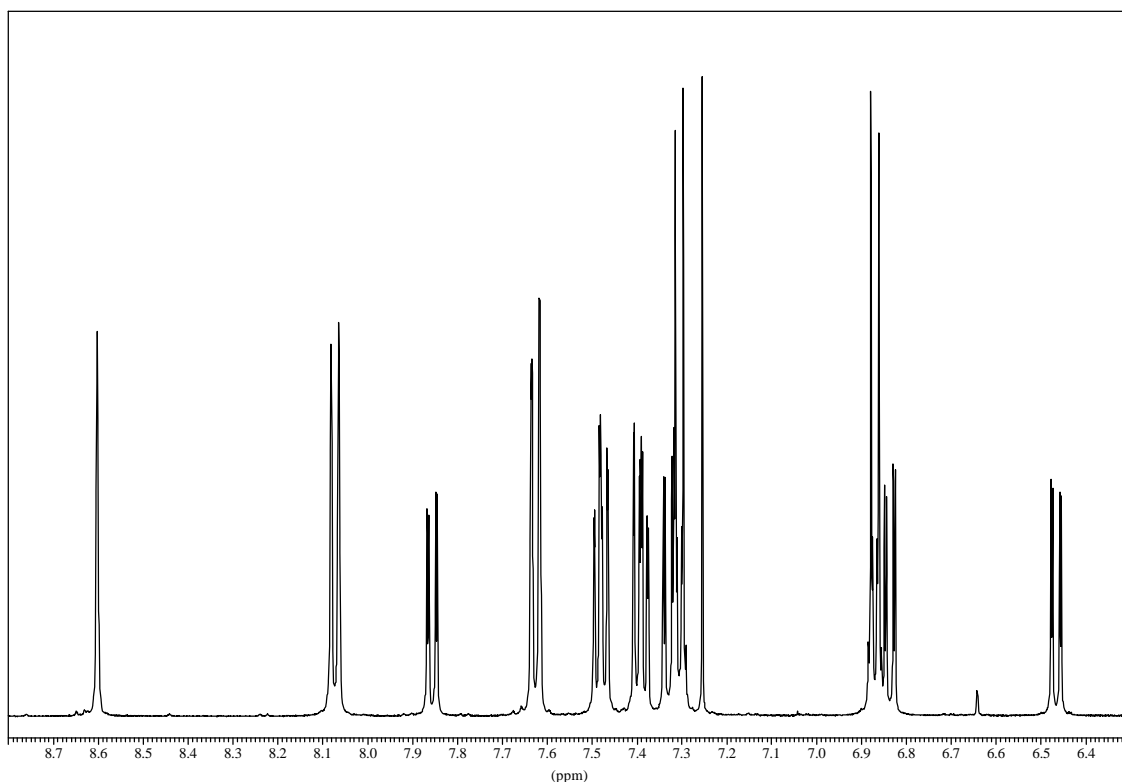


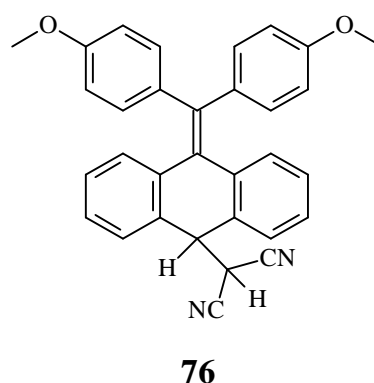
Abbildung 10:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **75** im Bereich von  $\delta = 6.30 - 8.80 \text{ ppm}$

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (vgl. Abbildung 10) liefern die Protonen der Methoxygruppe ein charakteristisches 3H-Singulett bei  $\delta = 3.81$  ppm. Die Protonen 3''-H/5''-H des *p*-Anisylsubstituenten mit einem 2H-Dublett bei  $\delta = 6.87$  ppm ( $J = 9.0$  Hz) koppeln mit den Protonen 2''-H/6''-H bei  $\delta = 7.31$  ppm (d,  $J = 8.9$  Hz) und liefern ein  $\text{A}_2\text{X}_2$ -Spin-System. Diagnostisch für die Bildung einer *para*-chinoiden Teilstruktur ist die Anwesenheit von vier Dreispin-Systemen mit 1H-Dubletts von Dubletts bei  $\delta = 6.47$  ppm ( $J = 9.6, 2.0$  Hz, 6-H),  $\delta = 6.84$  ppm (dd,  $J = 9.6, 2.1$  Hz, 5-H),  $\delta = 7.33$  ppm ( $J = 9.7, 2.0$  Hz, 3-H) und  $\delta = 7.86$  ppm ( $J = 9.7, 1.9$  Hz, 2-H).

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kann das Quartett bei  $\delta = 55.55$  ppm der Methoxygruppe zugeordnet werden. Das Dublett bei  $\delta = 114.60$  ppm entspricht den Kohlenstoffatomen C-3''/C-5'' der Anisylgruppe. Charakteristisch für die beiden asymmetrischen Nitril-Funktionen sind die Singulett bei  $\delta = 114.56$  ppm und 114.80 ppm. Der bemerkenswert große Unterschied zwischen den Resonanzen für das zentrale quartäre Kohlenstoffatom C-8 ( $\delta = 162.31$  ppm) und dem äußeren Dicyanomethylen-Kohlenstoff C-7 ( $\delta = 71.14$  ppm) zeugt vom ausgeprägten dipolaren Charakter des Chinodimethans.

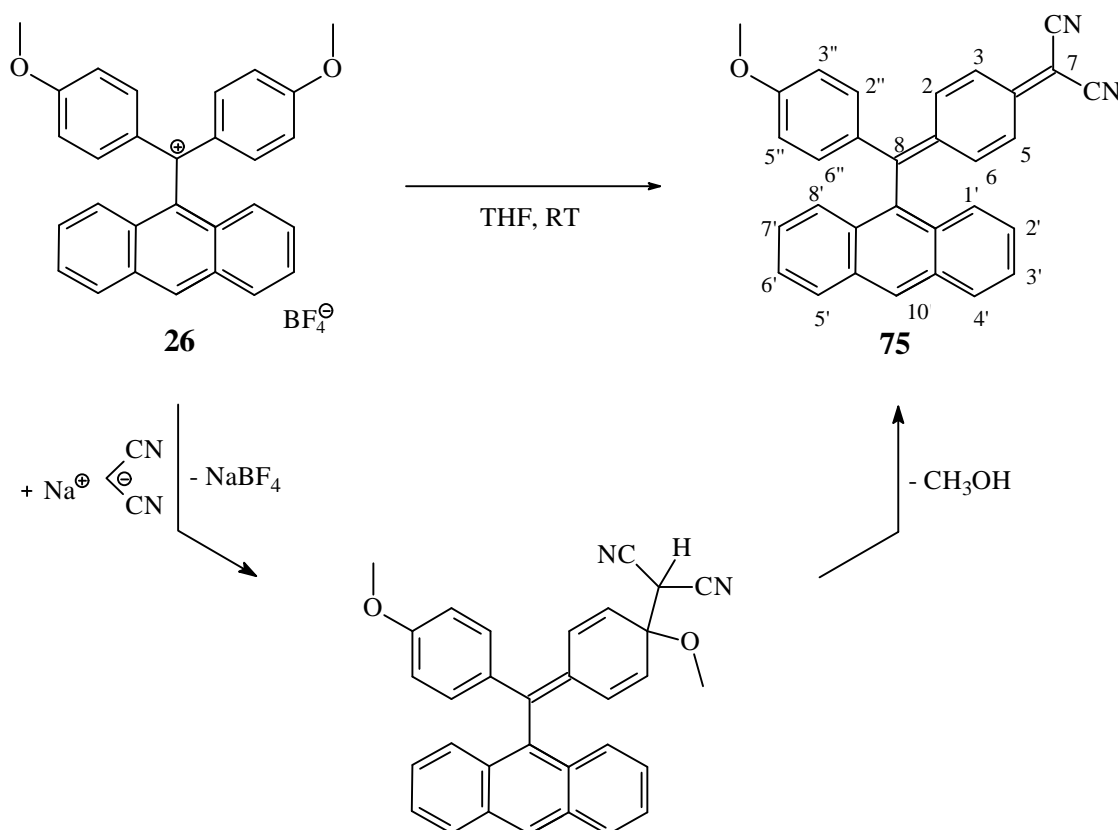
Das Massenspektrum der Verbindung **75** zeigt einen Basispeak bei  $m/z = 436$  [ $\text{M}^+$ ]. Unter den Meßbedingungen von  $255$  °C tritt nur ein schwaches Fragmentierungsmuster auf.

Bemerkenswert ist zudem die Bildung des Additionsproduktes **76**<sup>[13]</sup>. Das semichinoide Nebenprodukt konnte weder über Kristallisation noch durch Flash-Chromatographie angereichert werden, laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes bildet es sich in über 30%iger Ausbeute. Als diagnostisch für die Bildung des 10-Additionsproduktes gelten die beiden AB-Signale bei  $\delta = 4.23$  ppm (d,  $J = 10$  Hz, 1H) und 4.44 ppm (d,  $J = 10$  Hz, 1H).



Zum Mechanismus der Umsetzung (Abb. 11):

Der Reaktionsverlauf entspricht dem einer nukleophilen aromatischen Substitution nach  $S_N2$ -Ar. Der Anthrylrest schirmt das kationische Zentrum des Tetrafluoroborates **26** hinreichend ab, das Nukleophil addiert sich alternativ in *para*-Position eines der beiden Anisylsubstituenten und bildet das semibenzoide Intermediat. Unter Methanol-Eliminierung erhält man letztendlich das intensiv gefärbte Chinodimethan **75**.



**Abbildung 11:**  $S_N\text{Ar}$ -Reaktion am sterisch abgeschirmten Triarylmethyl-Kation **26**

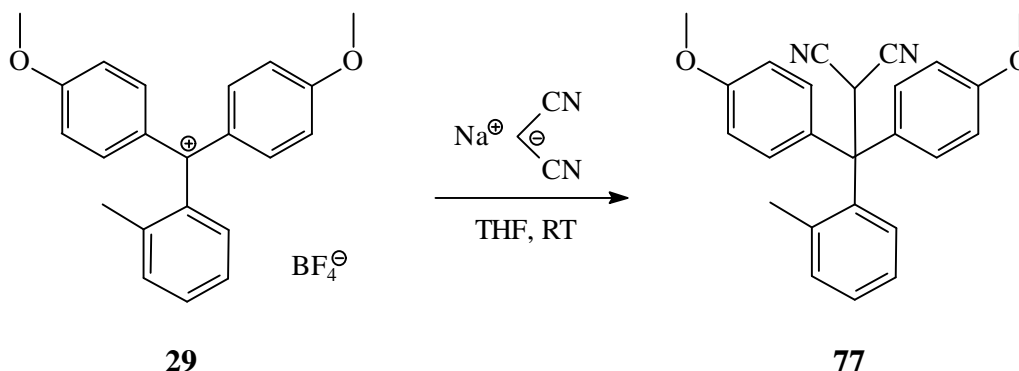
Obgleich der 9-Anthryl-Substituent das kationische Zentrum in **26** derart abschirmt, daß die Substitution der Methoxygruppe an einer der beiden Anisyl-Reste unter Bildung des *para*-Chinodimethans **75** erfolgt, erlaubt die problematische Aufarbeitung der entsprechenden alkoholischen Vorstufe **25** (vgl. Kapitel 2.1.2) nicht die Generierung von ausreichendem kationischen Ausgangsmaterial. Daher werden fortführend weitere für die  $S_N\text{Ar}$  geeignete Tritylkationen hergestellt.

### 2.2.3 Abschirmung durch einen 2-Tolyl-Substituenten

Zur sterischen Abschirmung des Carbokations wird der *ortho*-Tolylsubstituent eingesetzt. Die Methylgruppe soll die CC-Verknüpfung am zentralen kationischen Kohlenstoff verhindern.

#### Testreaktion von Bis(4-methoxyphenyl)-(2-methyl-1-phenyl)-methyl-tetrafluorborat (29) mit Natriummalonat

Die Reaktion des Tritylkations **29** mit Natriummalonat liefert in 73%iger Ausbeute das Additionsprodukt **77** in Form hellvioletter Nadeln mit einem Schmelzbereich von 163-167 °C. Die ungewöhnliche Färbung läßt zum einen CT-Wechselwirkungen zwischen den räumlich benachbarten Cyanid-Substituenten und den Anisylaromaten vermuten, jedoch erscheint wahrscheinlicher, daß in Spuren ein Protonierungsprodukt anwesend ist. Die Zugabe von Borfluorwasserstoffsäure zu **77**, gelöst in Dichlormethan, liefert tatsächlich eine intensiv gefärbte Lösung, nach Abdunsten des Lösemittels verbleibt ein rot-violetter Feststoff (vgl. auch mit **139** in Kapitel 2.5.8).



Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist für die Methoxyprotonen ein charakteristisches Singulett bei  $\delta = 3.82$  ppm auf, das einzelne aliphatische Proton des Dicyanomethyl-Substituenten tritt als breites Singulett bei  $\delta = 5.08$  ppm in Resonanz. Die Protonen der beiden *para*-Anisyl-Substituenten zeigen zwei miteinander koppelnde 4H-Dubletts bei  $\delta = 6.99$  ppm ( $J = 8.9$  Hz) und  $7.23$  ppm ( $J = 8.7$  Hz).

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum kann das aliphatische Dublett bei  $\delta = 37.20$  ppm dem Dicyanomethan-Substituenten zugesprochen werden. Charakteristisch für das  $\text{sp}^3$ -hybridisierte zentrale Kohlenstoffatom ist das Singulett bei  $\delta = 58.94$  ppm.

Das Massenspektrum zeigt bei  $m/z = 382$  [ $M^+$ ] einen schwachen Molekülionenpeak. Das signifikante Basissignal bei  $m/z = 317$  [ $M^+ - 65$ ] weist auf die Abspaltung des Dicyanomethan-Fragmentes hin.

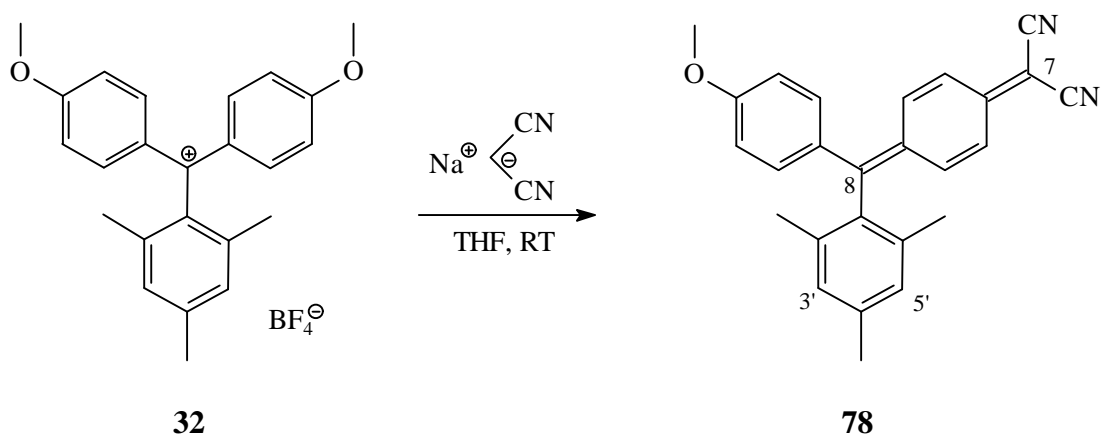
In der 2-tolyl-substituierten Verbindung **29** schirmt die *ortho*-ständige Methylgruppe das kationische Zentrum nicht hinreichend gegenüber Malodinitril ab, so daß ausschließlich das zentrale Additionsprodukt entsteht.

#### 2.2.4 Abschirmung durch einen Mesityl-Substituenten

Eine einzelne Methylgruppe in *ortho*-Position des Phenylsubstituenten eignet sich offenbar nicht zur wirkungsvollen sterischen Abschirmung des Tritylkations. Ein Mesityl-Substituent mit respektive zwei *ortho*-ständigen Methylgruppen läßt hingegen erwarten, daß der Additionsschritt eines Nucleophils an der Peripherie erfolgt.

#### Testreaktion von Bis(4-methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (**32**) mit Natriummalonat

Die Carbeniumverbindung **32** bildet mit Natriummalonat in 39%iger Ausbeute 7,7-Dicyano-8-[(4-methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-*p*-chinodimethan **78**. Der intensiv violette Feststoff weist einen Schmelzpunkt von 188-190 °C von.



Das IR-Spektrum zeigt als diagnostisches Signal die für die Nitrilgruppen typische Valenzschwingung bei  $\tilde{\nu} = 2209$   $\text{cm}^{-1}$ .

Im UV-Spektrum kann neben der für Aromaten charakteristischen Absorptionsbande bei  $\lambda_{\max} = 196$  nm eine weitere starke Bande bei  $\lambda_{\max} = 508$  nm der *para*-chinoiden Substruktur zugeordnet werden.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liefern die Protonen der Methoxygruppe ein charakteristisches 3H-Singulett bei  $\delta = 3.88$  ppm. Diagnostisch für die Bildung einer *para*-chinoiden Teilstruktur ist die Anwesenheit vierer charakteristischer Dreispin-Systeme entsprechend vier nicht-äquivalenter Protonen mit 1H-Dublett von Dubletts bei  $\delta = 6.81$  ppm ( $J = 9.6, 2.0$  Hz),  $\delta = 7.04$  ppm (dd,  $J = 9.6, 2.0$  Hz),  $\delta = 7.21$  ppm ( $J = 9.7, 2.0$  Hz) und  $\delta = 7.58$  ppm ( $J = 9.6, 2.0$  Hz). Signifikant ist zudem das 2H-Singulett der aromatischen Mesitylprotonen 3'-H und 5'-H bei  $\delta = 6.95$  ppm.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind für die Nitril-Substituenten die beiden Singuletts bei  $\delta = 114.91$  ppm und  $115.00$  ppm charakteristisch. Der bemerkenswert große Unterschied zwischen den Resonanzen für das zentrale quartäre Kohlenstoffatom C-8 ( $\delta = 162.61$  ppm) und dem äußeren Dicyanomethylen-Kohlenstoff C-7 ( $\delta = 69.91$  ppm) zeugt vom dipolaren Charakter des *para*-substituierten Chinodimethans **78**.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Die Untersuchungen haben ergeben, daß für eine nukleophile aromatische Substitution von Methoxy-Gruppen an Triarylmethyl-Kationen durch Natriummalonat die beidseitige sterische Abschirmung des kationischen Zentrums unabdingbare Voraussetzung ist.

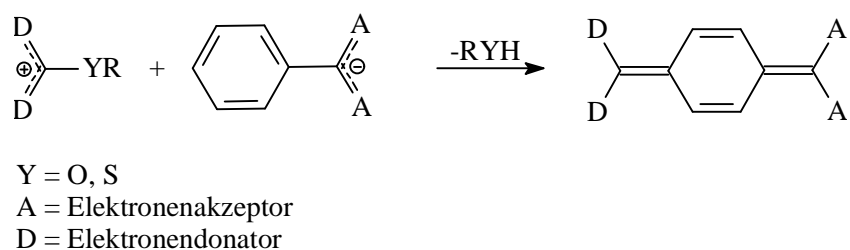
Der 1-Naphthyl-Substituent des Tritylkations **23** ist offenbar nicht sterisch anspruchsvoll genug, es findet die zentrale CC-Verknüpfung am kationischen Kohlenstoff statt. Gleiches gilt für die 2-tolylsubstituierte Verbindung **29**. Wie bereits der 9-Anthryl-Substituent der Carbeniumverbindung **26** ist auch die Mesityl-Einheit des Tritylkations **32** zur sterischen Abschirmung des kationischen Zentrums geeignet. Die Substitution der Methoxy-Gruppe an einer der beiden Anisyl-Reste wird entsprechend begünstigt und liefert das stark gefärbte Chinodimethan **78**. Die kationische Ausgangsverbindung **32** kann über zwei Stufen in 61%iger Ausbeute (zum Vergleich: 46% für **26**) problemlos generiert werden und bietet einen akzeptablen Ausgangspunkt für weitere Versuchsreihen im Rahmen nukleophiler Substitutionsreaktionen an Triarylmethyl-Kationen.



## 2.3 Nukleophile aromatische Substitution an Triarylmethyl-Kationen zur Herstellung substituierter *para*-Chinodimethane

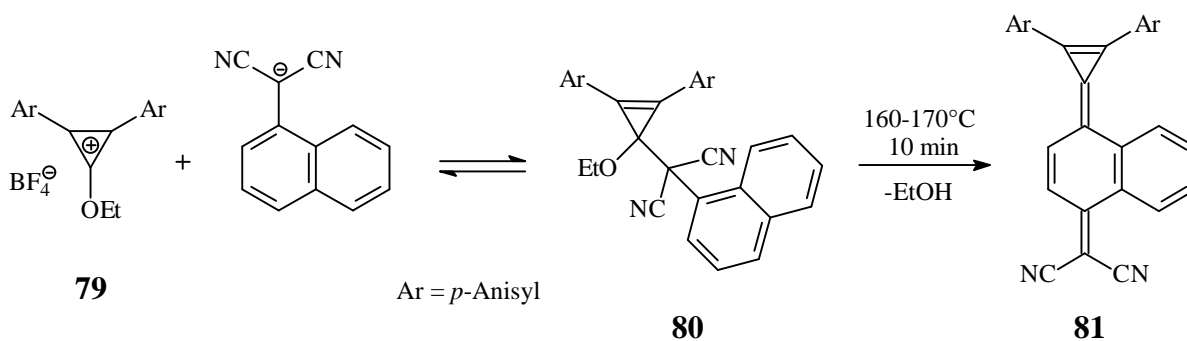
Einen allgemeinen Zugang zu *para*-chinoiden Systemen liefern die nachfolgend an einigen repräsentativen Beispielen aufgezeigten Reaktionen:

Gompper beschreibt entsprechend Abbildung 12 die Generierung "push-pull"-stabilisierter *para*-Chinodimethane über Umsetzung stabiler Carbenium-Ionen wie Trisalkyl(aryl)-mercaptocarboniumsalze, Tropyliumsalze oder Cyclopropenyliumsalze mit Arylmalonsäuredinitril-Derivaten<sup>[38]</sup>:



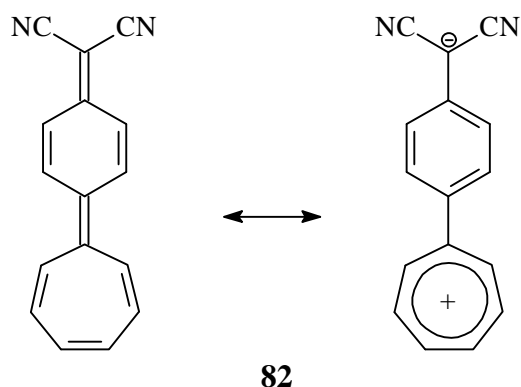
**Abbildung 12:** Elektrophiler Angriff eines Carbenium-Ions unter *para*-Substitution des Anions

Am Beispiel der Umsetzung von 3-Ethoxycyclopropenylium-Kation **79** mit Naphthylmalonsäuredinitril unter Bildung des Chinocyclopropens **81** konnte der Mechanismus dieser Reaktion ermittelt werden<sup>[42]</sup>: Carbokation **79** greift das Naphthylmalonat zunächst in der Benzylstellung, also am Ort der höchsten Elektronendichte, an, wobei das farblose Addukt **80** in 78%iger Ausbeute als Zwischenprodukt gebildet wird. Bei Temperaturen von 160-170 °C bestimmt jedoch der *para*-Angriff am Benzolkern den Reaktionsablauf, in der Schmelze "dissoziiert" **80** und "rekombiniert" unter irreversibler Ethanolabspaltung zum farbigen *para*-Chinodimethan **81** (72%).

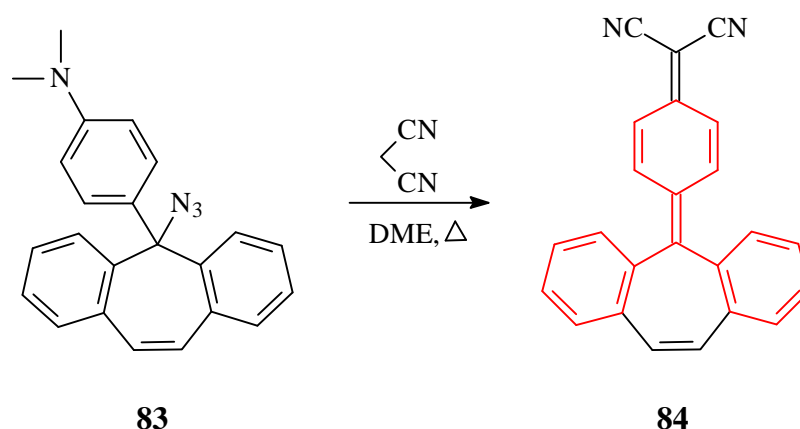


**Abbildung 13:** Synthesevariante zur Generierung substituierter *para*-Chinodimethane<sup>[42]</sup>

Takahashi *et al.* stellten in analoger Weise das Chinaren **82** her. Das in verdünnter Lösung tiefblaue *para*-Chinodimethan läßt sich allerdings in Substanz nur als Oligomer gewinnen. Erst der Austausch des zentralen Phenylringes durch eine 2,5-Dihydrothiophen-Einheit oder die Perchlorierung der Cycloheptatrien-Substruktur ermöglicht die Isolierung des monomeren Produktes<sup>[43]</sup>.



Looker beschreibt desweiteren die Reaktion von 5-Azido-5-(4-dimethylamino-1-naphthyl)-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten (**83**) mit Malonsäuredinitril unter Bildung der Dicyanomethyl-Verbindung **84**<sup>[19]</sup>. Hier wird im finalen Reaktionsschritt der vierstufigen Synthese die *N,N*-Dimethylgruppe des Azids **83** durch ein Dinitril als aktive Methylenkomponente substituiert. Die Abspaltung von  $\text{HN}_3$  liefert schließlich das orangefarbene Chinodimethan **84** in 70%iger Ausbeute. Verbindungen vom Typ **84** stellen das Produkt einer *para*-Substitution durch Malonsäuredinitril am korrespondierenden Tritylkation (Substruktur rot gekennzeichnet in Abbildung 14) dar und sollten auch hierüber zugänglich sein.

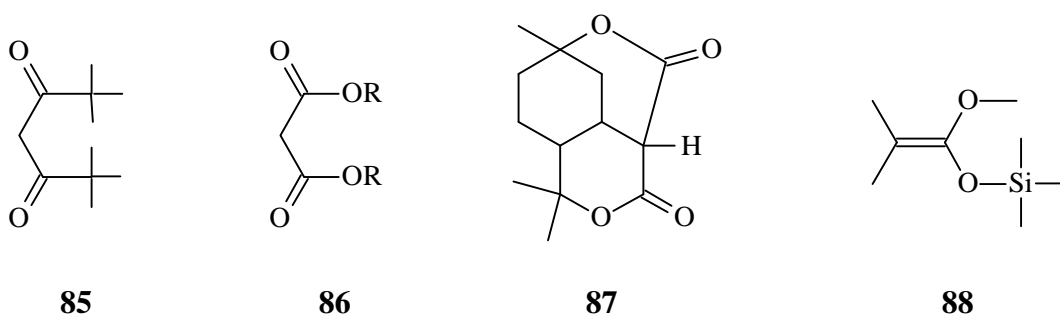


**Abbildung 14:** Herstellung der Dicyanomethyl-Verbindung **84**<sup>[19]</sup>

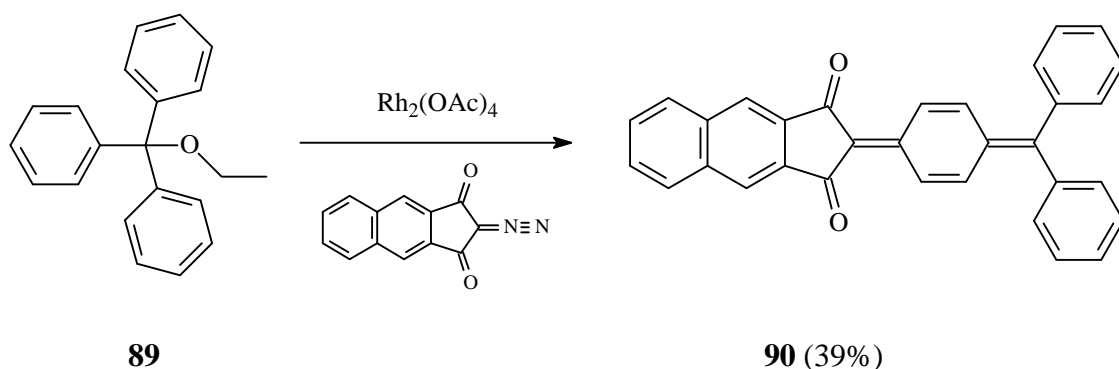
### 2.3.1 Reaktionen der Tritylkationen 32 und 35 mit C-Nukleophilen

Erstaunlich ist die geringe Zahl an Publikationen, in denen konkret C-Nukleophile als Kupplungskomponenten an Triarylmethyl-Kationen eingesetzt wurden:

Zaugg beschreibt hierzu die Umsetzung des Triphenylmethyl-Kations mit dem Natriumsalz des *b*-Diketons **85**, diverser Malonsäurediester **86** und dem Dilacton **87**. Aufgrund der Größe der Nukleophile bleibt die Arylierung am zentralen Kation aus, stattdessen bilden sich als *para*-Kupplungsprodukte kreuz-konjugierte Triene vom Typ **4** in bis zu 70%iger Ausbeute<sup>[11]</sup>. Reetz setzte desweiteren den Silylenolether **88** ein und erhielt den entsprechenden Carbonsäuremethylester **4** (Y = C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) als Additionsprodukt (87%)<sup>[12]</sup>.

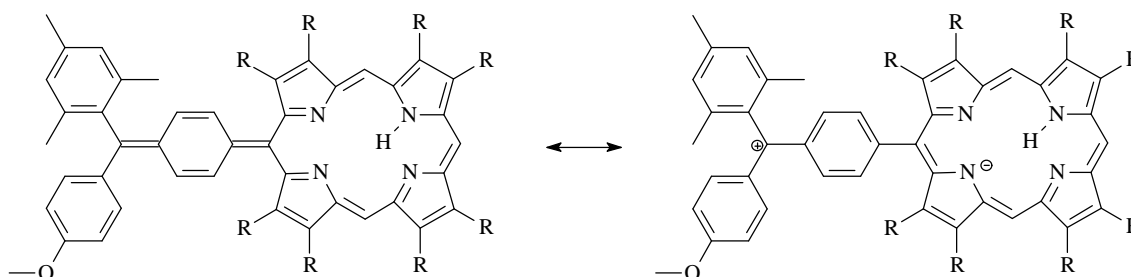


Aus Ethoxytriphenylmethan (**89**) erhält man mit einem 2-Diazo-1,3-dion-Derivat ruthenium-katalysiert das Chinodimethan **90** als Addition-Eliminierungsprodukt. Die Umsetzung verläuft wahrscheinlich über kationische Triphenylmethyl-Intermediate<sup>[18]</sup>:



Alle zuvor aufgeführten aliphatischen bzw. antiaromatischen C-Nukleophile erlauben nicht den Aufbau ausgedehnter  $\pi$ -Systeme über  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  an Tritylkationen. Im Rahmen dieser Arbeit werden nun C-nukleophile Komponenten eingesetzt, die in der Lage sind, nach Bildung eines *para*-Chinodimethans mit dem Tritylsystem in Konjugation zu stehen. Über Variation des

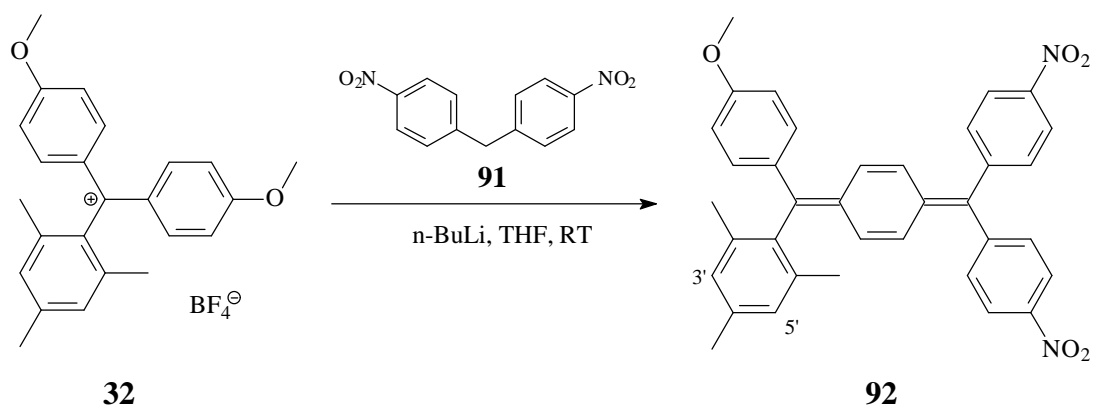
Nukleophils wird letztendlich die Umsetzung mit Porphyrinderivaten angestrebt, um hierüber dipolare Verbindungen wie in Abbildung 15 skizziert zu synthetisieren.



**Abbildung 15:** Produkt der Umsetzung des Tritylkations **32** mit einem Porphyrin

### 2.3.1.1 Umsetzung von Bis(4-methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluorborat (**32**) mit Bis(4-nitrophenyl)methan

Tritylkation **32** wird mit dem Lithiumsalz des Bis(4-nitrophenyl)methans (**91**)<sup>[44]</sup> unter Bildung von 8-[(4-Methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-7,7-bis(4-nitrophenyl)-*p*-chinodimethan **92** umgesetzt. In 39%iger Ausbeute kann das Chinodimethan als oranger, grünlänzender Feststoff isoliert werden, der Schmelzbereich liegt bei 211-214 °C. Die Möglichkeit des einfachen Aufbaus eines ausgedehnten  $\pi$ -Systems ist somit gegeben.



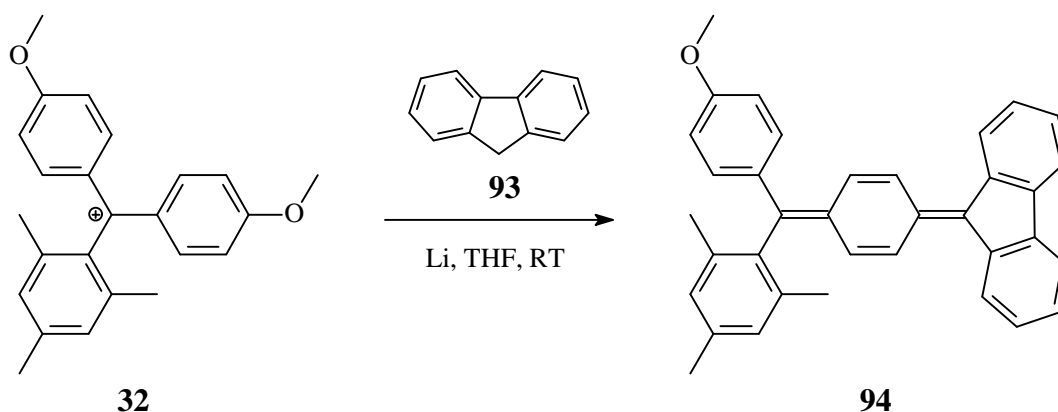
Im UV-Spektrum kann neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden eine weitere starke Bande bei  $\lambda_{\max} = 474$  nm der *para*-chinoiden Substruktur zugeordnet werden.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt für die Protonen der Methoxygruppe ein charakteristisches 3H-Singulett bei  $\delta = 3.81$  ppm. Diagnostisch für die Bildung einer *para*-chinoiden Teilstruktur ist die Anwesenheit vierer diagnostischer Dreispin-Systeme entsprechend vier

nicht-äquivalenter Protonen mit jeweils einem 1H-Dublett von Dubletts bei  $\delta = 6.33$  ppm ( $J = 10.0, 2.0$  Hz),  $\delta = 6.64$  ppm (dd,  $J = 10.0, 2.1$  Hz),  $\delta = 6.77$  ppm ( $J = 10.1, 2.1$  Hz) und  $\delta = 7.24$  ppm (dd,  $J = 10.1, 2.1$  Hz). Signifikant ist zudem das 2H-Singulett der aromatischen Mesitylprotonen 3'-H und 5'-H bei  $\delta = 6.91$  ppm.

### 2.3.1.2 Umsetzung von Bis(4-methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (32) mit Fluoren

Als weiteres C-Nukleophil wird Fluoren (**93**) eingesetzt. Hierüber sollen erste Anhaltspunkte bezüglich der Reaktivität des strukturell verwandten Tetraphenylcyclopentadiens<sup>[45]</sup> gewonnen werden. Das Lithiumderivat des Fluorens<sup>[46]</sup> reagiert mit **32** in 12%iger Ausbeute zum dunkelgrün gefärbten, metallisch glänzenden Substitutionsprodukt **94** ab. Der Schmelzbereich liegt bei 102-108 °C. Zudem wird die Bildung des Merichinoids **97** beobachtet (vergleiche Kapitel 2.3.1.3).



Der geringe Umsatz an Fluoren ( $U = 49\%$ ) und die damit verbundene geringe Ausbeute an Chinodimetan **94** hängt vermutlich direkt mit der unzureichenden Deprotonierung des Nukleophils zusammen. Jedoch führte auch die Anwendung von Natriumhydrid oder n-Butyllithium als Deprotonierungsmittel nicht zur Ausbeutesteigerung.

Im UV-Spektrum kann neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden eine weitere mittelstarke Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 491$  nm der *para*-chinoiden Substruktur zugeordnet werden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liefern die Methylprotonen ein 6H-Singulett bei  $\delta = 2.05$  ppm und ein weiteres 3H-Singulett bei  $\delta = 2.35$  ppm, die Protonen der Methoxygruppe ein charakteristisches 3H-Singulett bei  $\delta = 3.83$  ppm. Signifikant ist zudem das 2H-Singulett der aromatischen Mesitylprotonen 3'-H und 5'-H bei  $\delta = 6.95$  ppm.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist ein Dublett vermutlich überlagert, die Anzahl an Singulett entspricht der Molekülsymmetrie.

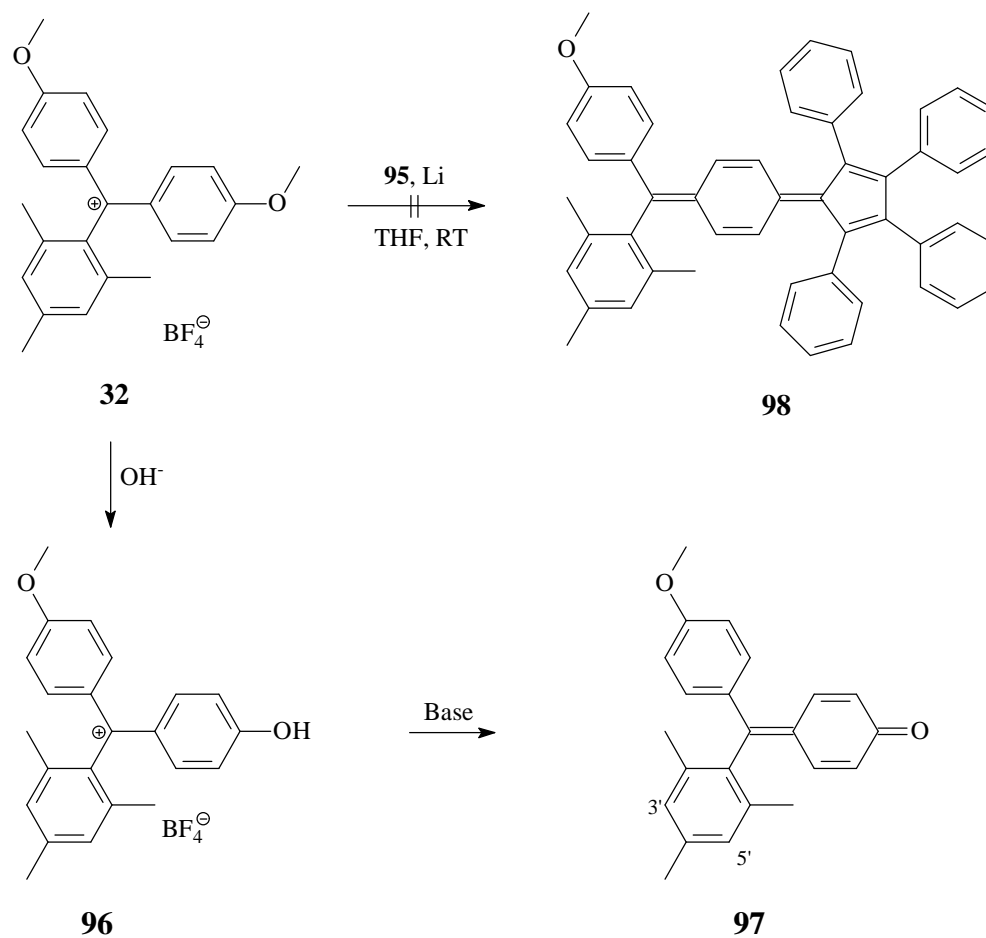
### 2.3.1.3 Umsetzung von Bis(4-methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluorborat (32) mit Tetraphenylcyclopentadien

Die zuvor beschriebene Reaktion mit Fluoren liefert in moderater Ausbeute ein *para*-chinoide Substitutionsprodukt, daher wird auch Tetraphenylcyclopentadien (**95**)<sup>[45]</sup> als Nukleophil getestet. Die Bildung des Chinodimethans **98** als ausgedehntes  $\pi$ -System wird allerdings nicht beobachtet<sup>[47]</sup>, stattdessen isoliert man Cyclohexadienon **97** in Form hellbrauner Nadel in 71%iger Ausbeute mit einem Schmelzpunkt von 143 °C.

Die Bildung von 4-[(4-Methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-2,5-cyclohexadien-1-on (**97**) bedingt entsprechend Abbildung 16 die  $S_{\text{N}}\text{Ar}$  eines Methoxysubstituenten am Tritylkation **32** durch Hydroxid-Ionen unter Bildung des kationischen Intermediats **96**, gefolgt von einer baseninduzierten Deprotonierung<sup>[15,48]</sup>. Offensichtlich findet unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Substitution durch Tetraphenylcyclopentadien statt, wahrscheinlich verhindert die sterische Abschirmung des anionischen Reaktionszentrums die Annäherung des Tritylkations. Zum Beispiel neigen Carbonsäurechloride dazu, Tetraphenylcyclopentadien in *para*-Position aller Phenylringe zu acylieren<sup>[49]</sup>.

Das IR-Spektrum zeigt als diagnostische Bande die für die Carbonylgruppen typische Schwingung bei  $\tilde{\nu} = 1628$   $\text{cm}^{-1}$ .

Im UV-Spektrum kann neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden bei  $\lambda_{\text{max}} = 196$  nm und 260 nm eine weitere Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 393$  nm dem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der *para*-chinoiden Substruktur zugeordnet werden.



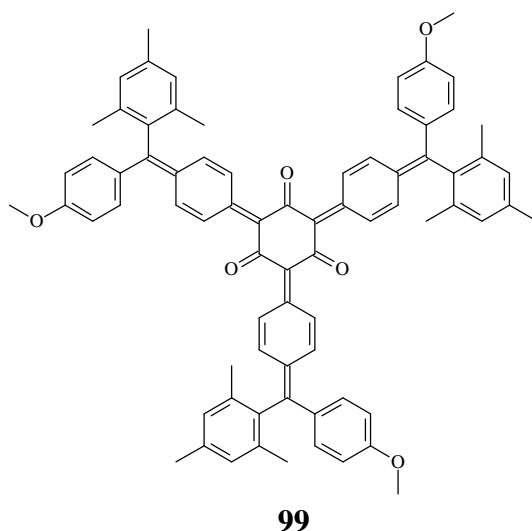
**Abbildung 16:** Bildung von 4-[(4-Methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-2,5-cyclohexadien-1-on (**97**)

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liefern die Protonen der Methoxygruppe ein charakteristisches 3H-Singulett bei  $\delta = 3.85$  ppm. Die nichtäquivalenten Protonen der *para*-chinoiden Teilstruktur treten jeweils als 1H-Dublett von Dubletts bei  $\delta = 6.34$  ppm ( $J = 9.9, 2.1$  Hz),  $6.51$  ppm ( $J = 10.0, 2.1$  Hz), ca.  $6.93$  ppm (überlagert) und  $7.68$  ppm ( $J = 10.0, 2.7$  Hz) in Resonanz und bilden vier signifikante Drei-Spinsysteme. Diagnostisch ist zudem das überlagerte 2H-Singulett der aromatischen Mesitylprotonen 3'-H und 5'-H bei  $\delta = 6.93$  ppm.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist für den Carbonyl-Kohlenstoff das tieffeldverschobene Singulett bei  $\delta = 187.12$  ppm signifikant.

### 2.3.1.4 Umsetzung von Bis(4-methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluorborat (32) mit 1,3,5-Trihydroxybenzol

Der Versuch, Triarylmethyl-Kation **32** mit 1,3,5-Trihydroxybenzol (Phloroglucin) unter Bildung des 3-fach-Substitutionsproduktes **99** umzusetzen, schlug unter den gewählten Versuchsbedingungen fehl. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte neben dem rückgebildeten Tritylalkohol **31** nur das merichinoide System **97** (vgl. Kap. 2.3.1.3) identifiziert werden. Das Massenspektrum weist keinen Peak bei  $m/z = 1062$  entsprechend der Molekülmasse von **99** auf.



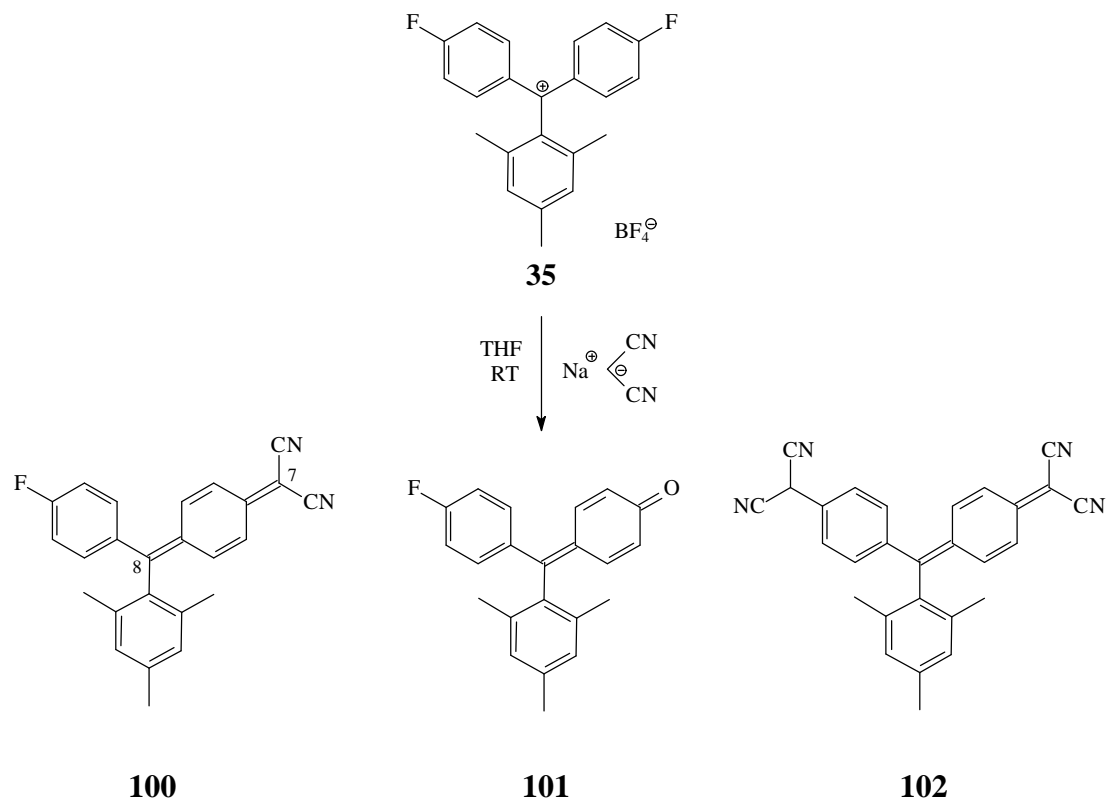
### 2.3.1.5 Umsetzung von Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluorborat (35) mit Natriummalonat

Um die Ausbeuten an *para*-substituierten Chinodimethan zu optimieren, bedarf es der Modifikation der Fluchtgruppe am sterisch abgeschirmten Tritylkation **32**. Ein Austausch der Anisyl- durch Fluorphenyl-Substituenten sollte mit deutlichen Ausbeutesteigerungen an chinoiden Produkten einhergehen, da das stark elektronegative Fluor im Vergleich zur Methoxygruppe den Übergangszustand und die Zwischenstufe der Addition wirkungsvoller stabilisiert und somit die Reaktivität des Carbokations an der Peripherie deutlich begünstigt.

Tritylkation **35** wird zunächst mit Natriummalonat umgesetzt, um im Vergleich mit dem *p*-methoxyphenyl-substituierten Kation **32** die veränderte Reaktivität beurteilen zu können. 7,7-Dicyano-8-[4-fluorphenyl-(2,4,6-trimethylphenyl)]-*p*-chinodimethan **100** kann in 62%iger Ausbeute als dunkelgrüner, metallisch glänzender Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 75 °C isoliert werden. Die Ausbeute an Substitutionsprodukt ist um 23% höher als beim Methoxyderivat und zeigt die gesteigerte Elektrophilie der Fluorphenyl-Gruppen. Als Nebenprodukt wird zudem das gelbe Cyclohexadienon **101** erhalten.



Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liegt in einer Vielkomponenten-Mischung auch das Disubstitutionsprodukt **102** vor, der entsprechende Bildungsmechanismus und die spektroskopischen Daten werden in Kapitel 2.4.1 behandelt.



#### Charakterisierung von **100**:

Das IR-Spektrum zeigt als diagnostisches Signal die für die Nitrilgruppen typische Valenzschwingung bei  $\tilde{\nu} = 2212 \text{ cm}^{-1}$ .

Im UV-Spektrum kann neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden eine weitere starke Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$  der *para*-chinoiden Substruktur zugeordnet werden.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liefern die Protonen der Methylgruppen ein charakteristisches 6H-Singulett bei  $\delta = 1.95 \text{ ppm}$  und ein 3H-Singulett bei  $\delta = 2.35 \text{ ppm}$ . Die aromatischen Mesitylenprotonen treten bei  $\delta = 6.96 \text{ ppm}$  als signifikantes Einspin-System in Resonanz. Die beiden Dublett von Dubletts bei  $\delta = 6.83 \text{ ppm}$  ( $J = 9.7, 1.7 \text{ Hz}$ , 1H) und  $\delta = 7.52 \text{ ppm}$  ( $J = 9.7, 1.7 \text{ Hz}$ , 1H) können der *para*-chinoiden Teilstruktur zugeordnet werden.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind die beiden Singulett bei  $\delta = 114.91 \text{ ppm}$  und  $115.00 \text{ ppm}$  charakteristisch für die Nitril-Gruppen. Der bemerkenswert große Unterschied zwischen den Resonanzen für das zentrale quartäre Kohlenstoffatom C-8 ( $\delta = 160.32 \text{ ppm}$ ) und dem

äußeren Dicyanomethylen-Kohlenstoff C-7 ( $\delta = 72.24$  ppm) zeugt vom dipolaren Charakter des *para*-substituierten Chinodimethans **100**.

Charakterisierung des Chinodimethans **101**:

Das IR-Spektrum zeigt als diagnostische Bande die für die Carbonylgruppen typische Valenzschwingung bei  $\tilde{\nu} = 1629$  cm<sup>-1</sup>.

Im UV-Spektrum kann neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden bei  $\lambda_{\max} = 196$  nm und 250 nm eine weitere Bande bei  $\lambda_{\max} = 367$  nm dem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der *para*-chinoiden Substruktur zugeordnet werden.

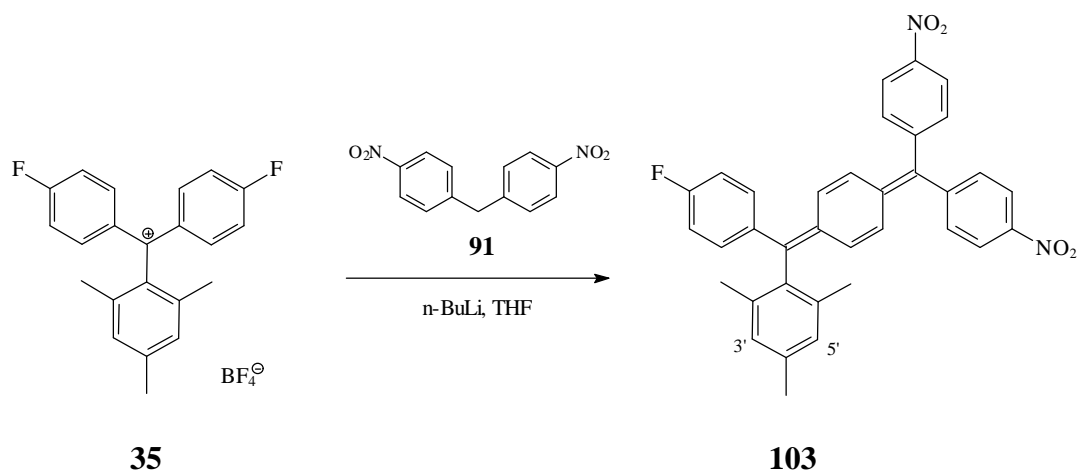
Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liefern die Protonen der Methylgruppe ein charakteristisches 6H-Singulett bei  $\delta = 2.00$  ppm und ein weiteres A<sub>3</sub>-Spinsystem bei  $\delta = 2.34$  ppm. Die nichtäquivalenten Protonen der *para*-chinoiden Teilstruktur treten jeweils als 1H-Dublett von Dubletts bei  $\delta = 6.35$  ppm ( $J = 10.0, 2.0$  Hz), 6.51 ppm ( $J = 10.0, 2.0$  Hz), 6.96 ppm ( $J = 9.9, 2.7$  Hz) und 7.61 ppm ( $J = 10.0, 2.7$  Hz) in Resonanz und bilden vier signifikante Drei-Spinsysteme. Die aromatischen Mesitylprotonen zeigen ein Singulett bei  $\delta = 6.95$  ppm.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ist das tieffeldverschobene Singulett bei  $\delta = 187.10$  ppm diagnostisch für den Carbonyl-Kohlenstoff.

### 2.3.1.6 Umsetzung von Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluorborat (**35**) mit Bis(4-nitrophenyl)methan

Die Substitutionsreaktion mit Bis(4-nitrophenyl)methan (**91**)<sup>[44]</sup> liefert 8-[4-Fluorphenyl-(2,4,6-trimethylphenyl)]-7,7-bis(4-nitrophenyl)-*p*-chinodimethan **103** in 14%iger Ausbeute. Der rote Feststoff besitzt einen Schmelzpunkt von 287-289 °C. Als Hauptprodukt entsteht Cyclohexadienon **101** (68%, vgl. Kap. 2.3.1.5)

Im UV-Spektrum kann neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden eine weitere starke Bande bei  $\lambda_{\max} = 456$  nm der *para*-chinoiden Substruktur zugeordnet werden.



Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die Protonen der Methylgruppen zwei charakteristische Singulets bei  $\delta = 2.03$  ppm (6H) und 2.31 ppm (3H). Diagnostisch für die Bildung der *para*-chinoiden Teilstruktur ist die Anwesenheit vierer Dreispin-Systeme entsprechend vier nicht-äquivalenter Protonen mit jeweils einem 1H-Dublett von Dubletts bei  $\delta = 6.33$  ppm ( $J = 10.0, 1.9$  Hz),  $\delta = 6.65$  ppm (dd,  $J = 10.0, 2.0$  Hz),  $\delta = 6.77$  ppm ( $J = 10.1, 2.0$  Hz) und  $\delta = 7.17$  ppm (dd,  $J = 10.1, 1.9$  Hz). Signifikant ist zudem das 2H-Singulett der aromatischen Mesitylprotonen 3'-H und 5'-H bei  $\delta = 6.91$  ppm.